



TITLE:

退官記念最終講義：流体系の分子シミュレーション「への道」

AUTHOR(S):

中西, 浩一郎

CITATION:

中西, 浩一郎. 退官記念最終講義：流体系の分子シミュレーション「への道」. 物性研究 1995, 64(1): 1-15

ISSUE DATE:

1995-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95539>

RIGHT:

講義ノート

退官記念最終講義
『流体系の分子シミュレーション「への道」』

京大・工 中西 浩一郎

(1995 年 3 月 24 日受理)

いつの間にか定年を目前に迎える歳になってしましまして、平凡な感想ですが、月日の経つのは速いものだなとつくづく感じております。私の研究室では現在、分子シミュレーションを研究の中心テーマとしております。時代の流れからか、この種の研究はここ 10 年間はある程度“ときめいて”いる面もあるかと思えます。しかしこの仕事は 1974 年位から始めたものであり、私個人としてはそれまでにも色々な実験的・計算的研究を行なって参りました。それらの仕事は、今日の研究にプラスになったりマイナスになったり、様々な影響を与えていると考えております。そこで今日は最終講義ということで、私がこれまで行なってきた“ときめいて”はいないかもしれない仕事の遍歴を振り返って、今日に至る道程を中心にお話ししたいと思います。

○「アルコール水溶液の特異性への興味」からの道

1953 年に私は 4 回生になり、研究室 (京都大学工学部工業化学教室工業物理化学第 6 講座、田村幹雄教授 (当時)) に配属になりました。そして卒業研究として、倉田道夫先生の御指導の下に、水溶性高分子のポリビニルアルコール (PVA) の液相吸着に関するテーマを与えられました。吸着量測定のためには PVA の濃度・密度関係を正確に知る必要があり、石英硝子製の浮きを用いて 10^{-6} の桁まで密度を正確に求め得る浮標法を採用し、明けても暮れても「浮き」をずっと眺めて PVA 水溶液の密度を測定しておりました。

実験結果から、PVA の濃度が低い時には誤差が非常に大きいのですが部分モル体積が特異性を示すように見え、その様に論文報告致しました [1]。この特異性は、Prigogine-Dufay の「化学熱力学」にも紹介されていますが、エタノール (EtOH) では非常に良く知られた現象であります (図 1)。しかし後でその誤差を充分吟味してみますと、PVA でのそういう現象は実は確認できないことが判明しました。私の最初の論文は訂正を余儀なくされ、つまり研究の第 1 歩目からつまづいてしまった訳であります。しかし転んでもタダでは起きないという気持ちで、他のアルコールではどうであるかを調べあげてみることにしました。すると、EtOH だけでなく、*t*-ブチルアルコール (TBA)、プロピルアルコール、アセトン等で同様のことが起こり、逆にメタノール (MeOH)、グリセリン、ホルムアルデヒド、過酸化水素等の、EtOH よりも親水性が

強い、つまり疎水性基が小さい分子ではこういう現象が起こらないか、あるいは極めて小規模であることが判明しました [2]。私は誤って、PVA も前者の様な振る舞いをすると思いましたが、PVA は OH 基の数が多く親水性が強いので、正しくは後者に含まれるべきものでありました。その後、プロパンジオールとブタンジオールの異性体とエチレングリコール (EG) に関しても、EtOH と同様の現象があるかどうかを調べました [2,3]。EG は PVA の単量体というべきものですが、図 2 の様な非常にマイルドな特異性しか確認されませんでした。

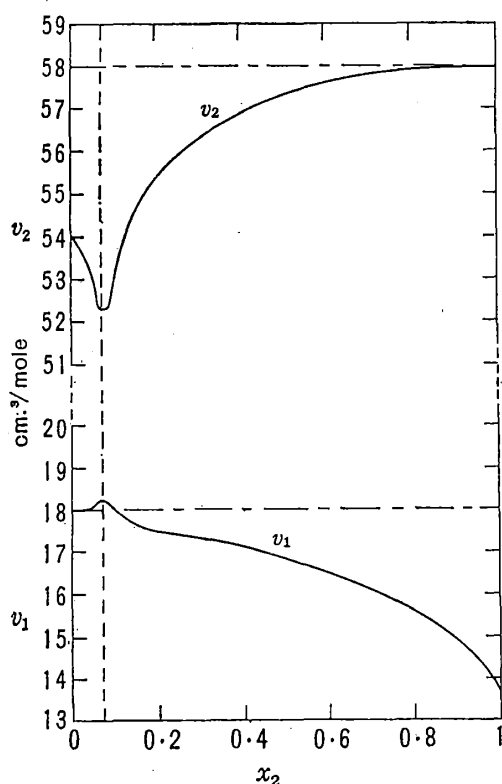


図 1 水-エタノール系の部分モル体積 (20°C, 1 気圧). v_1 , 水の部分モル体積, v_2 , エタノールの部分モル体積

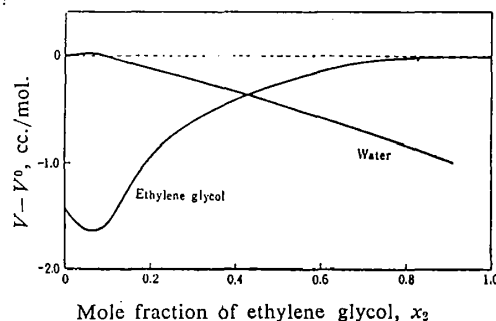


図 2 Partial molar volumes of ethylene glycol-water system at 20°C.

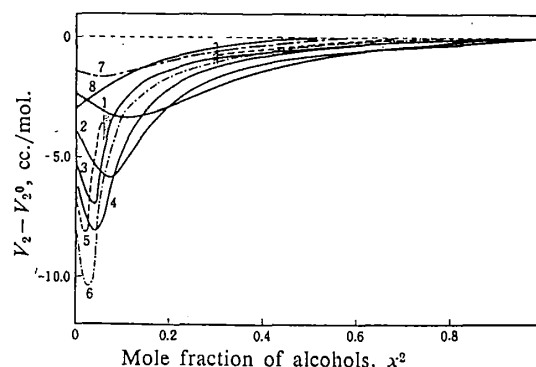


図 3 Partial molar volume of alcohols in water.

- 1 Methanol (15°C)
- 2 Ethanol (20°C)
- 3 *n*-Propyl alcohol (15°C)
- 4 Isopropyl alcohol (15°C)
- 5 *sec*.-Butyl alcohol (20°C)
- 6 *tert*.-Butyl alcohol (20°C)
- 7 Ethylene glycol (20°C)
- 8 Glycerol (15°C)

この様に親水性と疎水性との“バランス”により、特異現象が発現するか否かが決まることが判明しました (図 3)。この論文 [2] は疎水性相互作用に密接に関連している為、多くの論文に 100 回以上も引用され、特に、水と水溶液に関する研究を網羅した “Water” Vols.1-7 を編纂されたケンブリッジ大学の Felix Franks 教授にも非常に高く評価して頂きました。その後約 160 編の原著論文を発表している訳ですが、引用回数で未だこれを越えるものはなく、時々自分は 1960 年以後全く進歩していないのではないかと悩むことがあります。

水は液体・溶液中で三次元的なネットワーク構造を形成し、特異な性質を示しますが、水溶

液については非イオン性溶質に限定すると表1のようになり、水とは性質の異なる溶質、すなわち疎水性分子や多くの両性分子 (amphiphiles) が水溶液中で特徴的な性質である水の構造化・

表 1. Classification of Non-Ionic Solutes in Water

Hydrophobic Solutes	Amphiphiles	Hydrophilic Solutes
Methane, Ar	Alcohols	Urea, Polyols
Structure Maker		Structure Breaker
Entropy-Controlled		Energy-Controlled
Typically Aqueous		Typically Non-Aqueous

エントロピー支配を示して“水的”であるのに対し、水と比較的類似の分子が、通常の溶液 (正則溶液等) に近い挙動をすることが知られています。この様に、PVA のモノマーと言えるアルコールの希薄溶液の密度等についての特異性への興味から疎水性相互作用に対する関心となり、ひいては分子レベルの理解を求めて、無極性分子 (メタン等) や TBA、尿素等の水溶液の分子シミュレーションへと進む“一つの流れ”となりました。

○「水素結合による溶液中の会合」からの道

水と水溶液への興味からスタートし、また物性計算での経験から分子の極性がその物性に大きな影響を与えることを認識しましたが、しかし当時、水はあまりに複雑に思えたので、先ずアルコールを含む会合性溶液の色々な性質に興味を持ちました。最初に測定したのは気液相平衡関係ですが、実験を行なった系は MeOH+アルキルアミン類の系でありました。これは異種分子間結合が非常に強いので、一般に活量係数が 1 より小さくなるのですが、第三級アミンだけはそうはなりません。この点はその後混合熱・蒸気圧等の熱力学諸量測定の実験等にもつながり、特に東原秀和君 (現 信州大学繊維学部教授) らとの共同研究で詳細な解析を行いました [4]。

また、この問題から派生した工学的なテーマとして、アルコールを含む溶液が共沸物を作るか否かについて研究致しました [5]。2 成分系であれば、両成分の沸点差が小さいとどうしても共沸し易くなります。それでは、活量係数が変化するとどうなるでしょうか。理想溶液なら共沸することはありませんが、活量係数が増加、つまり異種分子間相互作用が小さくなると相分離を起こしますので、共沸物を作り易くなります (図 4)。そこで、沸点の差と活量係数の変化を反映した物理量を用いることで、半定量的にはありますが、共沸物の生成非生成を判定することが可能ではないかと考えました。活量係数の変化を反映する関数として、相手の成分中でのアルコールの OH 基の伸縮振動のシフトを用いました。すると MeOH または EtOH を一成分とする場合、図 5 のようにはっきりと判定が出来ることが判明し、これにより、蒸留等で

問題となる共沸点の判定や予測をある程度可能にすることができました。

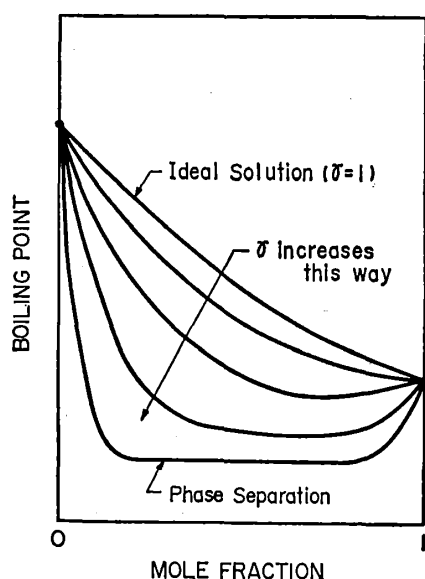


図4 Schematic diagram of relation between azeotrope formation and non-ideality of binary solutions

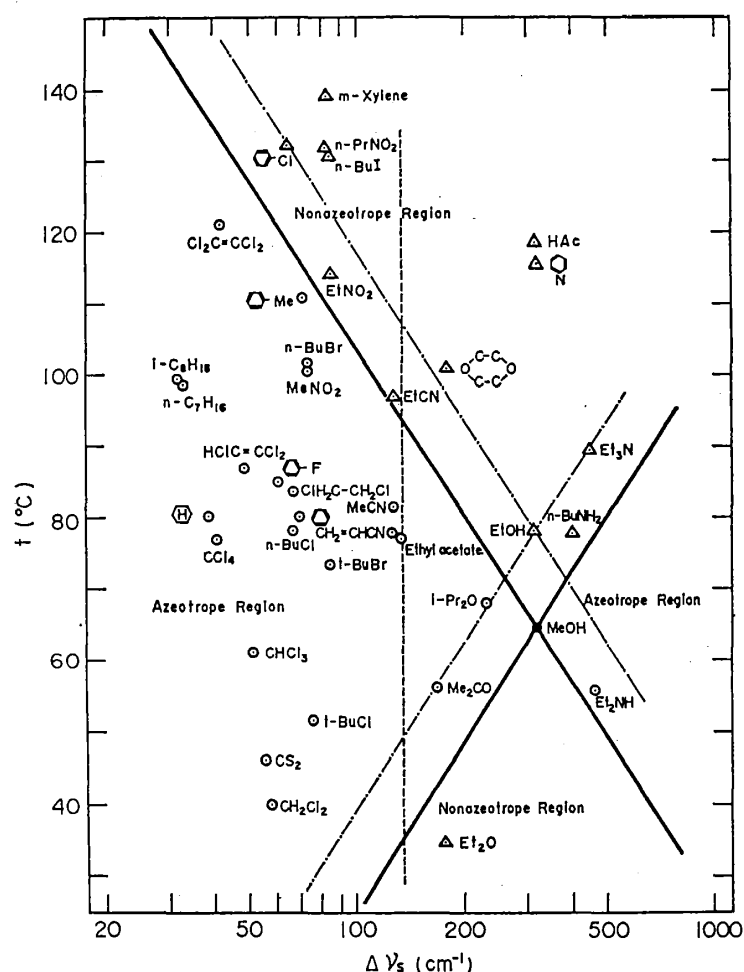


図5 Diagram for prediction of azeotrope formation in binary methanol solutions

このような会合性溶液の特異性の原因となる溶液中のマイクロ構造の研究が、やはり分子シミュレーションを行う一つの動機になった訳です。

○「モデル流体の物性への興味」からの道

博士後期課程在学中のある夏(1956年?)に、倉田先生から n-paraffins の物性を計算する式を他の化合物へ一般化する仕事を与えられました(実はこの仕事が後に学位論文になったのですが)。この頃は、夏休みになると研究室を抜け出して信州あたりを放浪するのが年中行事でしたので、そのときはリュックにデータの載っている化学便覧などを詰め込んで、長野市郊外の戸隠に籠りました。そこで行った仕事の内容は、空孔モデルと Flory のエントロピーの式を用いて鎖状分子の分配関数を書き下し、圧力(蒸気圧) P や化学ポテンシャル μ の式を導き、臨界定数を求めるというものであります。これは化学工学分野での重要な研究であり、私はこの種の方法を Physical Property Prediction (PPP) と名付けています。当時はまだ計算機は使えませんでしたので、蒸気圧曲線を求める場合には手計算をすることが一般的でしたが、その代わり

にグラフで読み取ることを考え、ノモグラフ (nomograph) を作成しました [6]。ノモグラフの一例を図 6 に示しておきます。

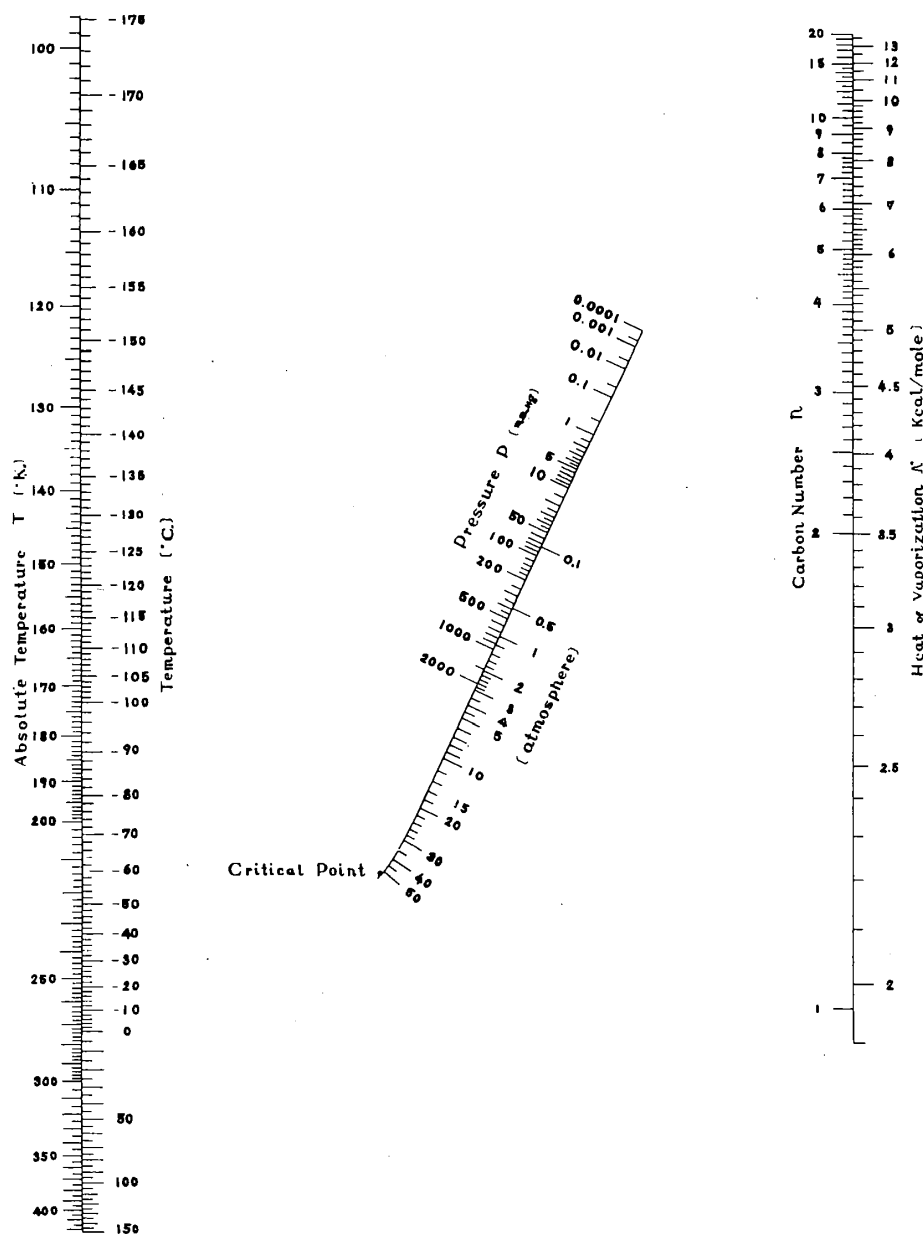


図 6 Nomograph for estimating critical constants, heat of vaporization, and boiling points from -175° to 150° C.

この研究はその後一般の有機化合物に拡張されましたが、その際、各分子に固有のマクロ的なパラメータとして有効炭素数と極性数という概念を導入しました。ここで誘導した経験的な式とそれに基づいて作成したノモグラフは、ひと頃「化学工学便覧」に採用されていたこともあるのですが、理論的アプローチからはかなり程遠いものとなっていました。それには満足出来なかったため、不完全気体に関連した勉強をしまして、そこで分子間相互作用の一般的モデルとしての Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルやビリアル展開について学びました。後者はビリ

アル状態方程式の総説となり、又前者は分子シミュレーションをスタートする際に利用させてもらいましたが、かつて分子工学専攻に在籍されていた G.G.Hall 教授が Cambridge 大学の Lennard-Jones 研出身であるのも何かの巡り合わせでしょうか。このようないきさつから、最近になって PPP を分子シミュレーションを用いて再構成しようという発想が出て来るのですが、その場合その一般性から、単純で計算時間が比較的短くて済む LJ モデルが、後でも説明するようにしばしば使われることになります。

○「分子のダイナミクスへの興味」からの道

1963年にフルブライト奨学金博士研究員として、米国カリフォルニア大学バークレー校(UCB)に1年間留学する機会を得ました。ここで正則溶液理論の提唱者として知られる Joel.H.Hildebrand 教授の下で、輸送現象に関する実験的研究を行ないました。Hildebrand 教授は当時 83 歳という高齢でしたが、まだまだお元気で研究室を引っ張って研究されておられました。

Hildebrand と言えば溶解度、と称されるだけに、私もそれに直接関連したテーマを与えられると思っていたところ、予想外に液体中に溶解したガスの拡散に関するテーマを与えられ、拡散係数の実験的測定に取り組むこととなりました。

実験は、 CCl_4 と $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$ 液体中に溶解した気体の拡散係数を、毛細管セルとガスビュレットから成る装置を組み立てて測定するというもので、気体としては H_2 , D_2 , He , N_2 , O_2 , CH_4 , SF_6 などを用いました。Hildebrand は、拡散係数 D と拡散分子の直径 σ の 2 乗の積を調べると、通常の気体では一定となるが、軽い気体 H_2 , D_2 , He では大きくなり、 $D\sigma^2$ は de Boer の量子パラメータに比例して増加すると考え(図7)、早速論文[7]の原稿を書き上げて、表に空欄を作って私がデータを出すのを待っているという有り様でした。

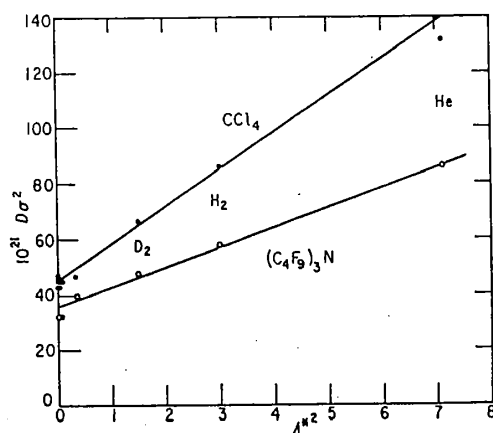


図7 Quantum effect upon diffusion of gases in liquids.

という訳で、私がこのバークレーで作った唯一の論文(このような研究への情熱のあらわれでしょうか、Hildebrand は日本からの post-doc についてこんなコメントをもらっていました。“Dr. H は一年の滞在で 3 報の論文をまとめたが、Dr. K は西部の全ての National Park を訪れた”と。)で、したことといえば表を埋めただけなのですが、幸い Hildebrand はこの結果が大層お気に入りの様子で、私が帰国する直前には、彼の theoretical consultant で、分子動力学法の創始者の一人である B.J.Alder もサバティカルから帰ってきて、この室温で発現する“量子効果”について様々な議論がありました。もっとも、このデータ(私の他、同じ post-doc のドイツ系カナダ人 E.M.Voigt と M.Ross も若干寄与している)のこの解釈については、今は多少疑問に思っています。

この留学で、その後の研究面に大きく影響したいくつかの事を学んだと思います。

1 つは Hildebrand 先生の研究理念に学んだことでありますが、それは人数面でも仕事面でも自分のコントロール出来る規模で細く長く続けること、であります。研究者なら誰しも大勢の人間を抱え込んで論文の生産量を誇るのが夢でしょうが、彼の場合、60 年を超える研究生活を通じての共同研究者の数が丁度 100 名、そして論文数が 300 編程であります。

2 つ目にはバークレーの学風に学んだことでありますが、その典型的な例としてセミナーを数多く組織して、教室全員が参加しフランクな討論を行うこと、であります。当時でもバークレーには物理化学分野のアクティブな研究者が沢山いた他、世界各地から頻繁に優れた研究者が来訪し、数多くのセミナーが開かれていました。それらに出席して話を聞いている時点では、その中身が十二分に理解出来なくとも、話の断片でも頭の片隅に残すことは非常に勉強になる、ひいてはそういう雰囲気を経験することだけでも自分の研究に大きな財産になる、と思います。分子工学コロキウムもこのような伝統に学んで頂きたいと望んでおります。

第 3 に研究面としては、自分自身の興味であります、液体中での拡散を扱ったことにより液相中での分子集団のダイナミクスに関心を持った、ということでもあります。

そこで帰国後、拡散について幾つか仕事をしました。まず、毛細管セル法(バークレーで用いたのとは別方法)によって、ヨウ素分子の各種混合溶媒中の拡散係数の測定を行ったり、二成分系拡散についての Fick 則の解を求めたりする [8] 一方で、既存の無限希釈拡散係数のデータを Hammond-Stokes の方法 ($D_1\eta_2$ vs V_2/V_1 プロット、1 は溶質 2 は溶媒) で整理しました [9]。その結果得られた D_1 の計算式は MIT の R.C.Reid 教授の目にとまり、彼を中心とする物性計算法の著書最新版(改訂 4 版)に Nakanishi Correlation として採用され、現在も無限希釈溶液における拡散係数について最も正確な式の一つとして利用されております(表 2)。

表2 Nakanishi correlation

In this method, empirical parameters were introduced to account for specific interactions between the solvent and the (infinitely dilute) solute. As originally proposed, the scheme was applicable only at 298.2 K. We have scaled the equation assuming $D_{AB}^{\circ}\eta_B/T$ to be constant.

$$D_{AB}^{\circ} = \left[\frac{9.97 \times 10^{-8}}{(I_A V_A)^{1/3}} + \frac{2.40 \times 10^{-8} A_B S_B V_B}{I_A S_A V_A} \right] \frac{T}{\eta_B} \quad (11-9.12)$$

where D_{AB}° is the diffusion coefficient of solute A in solvent B at low concentrations, cm^2/s . V_A and V_B are the liquid molar volumes of A and B at the system temperature T , cm^3/mol , and the factors I_A , S_A , S_B , and A_B are given in Table 11-4. η_B is the solvent viscosity, in cP.

Should the solute (pure) not be a liquid at 298 K, it is recommended that the liquid molar volume at the boiling point be obtained either from data or from correlations in Chap. 3. Then,

$$V_A(298.2 \text{ K}) = \beta V_A(T_b) \quad (11-9.13)$$

where $\beta = 0.894$ for compounds that are solid at 298 K and $\beta = 1.065$ for compounds that are normally gases at 298 K (and 1 bar). For example, if oxygen is the solute, then, at the normal boiling point of 90.2 K, the molar liquid volume is $27.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Appendix A). With Eq. (11-9.13), $V_A = (1.065)(27.9) = 29.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Values of D_{AB}° were estimated for a number of solute-solvent systems and the results were compared with experimental values in Table 11-5. In this tabulation, V_A for water was set equal to the dimer value of $37.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ to obtain more reasonable results. The poorest estimates were obtained with dissolved gases and with solutes in the more viscous solvents such as *n*-butanol. The use of definite values of I_A to account for solute polarity may cause problems, since it is often difficult to decide whether a compound should be counted as polar ($I_A = 1.5$) or not ($I_A = 1.0$). It might be better to select an average $I_A \approx 1.25$ if there is doubt about the molecular polarity.

Nakanishi Parameter Values for Liquid Diffusion Coefficients

Compound(s)	As solutes (A)†		As solvents (B)	
	I_A	S_A	A_B	S_B
Water	2.8 (1.8)†	1	2.8	1
Methanol	2.2 (1.5)	1	2.0	1
Ethanol	2.5 (1.5)	1	2.0	1
Other monohydric alcohols	1.5	1	1.8	1
Glycols, organic acids, and other associated compounds	2.0	1	2.0	1
Highly polar materials	1.5	1	1.0	1
Paraffins ($5 \leq n \leq 12$)	1.0	0.7	1.0	0.7
Other substances	1.0	1	1.0	1

†If the solute is He, H₂, D₂, or Ne, the values of V_A should be multiplied by $[1 + (0.85)\Lambda^2]$, where $\Lambda = 3.08$ for He³, 2.67 for He⁴, 1.73 for H₂, 1.22 for D₂, and 0.59 for Ne.

†The values in parentheses are for cases in which these solutes are dissolved in a solvent which is more polar.

○分子シミュレーション

コンピュータを用いたシミュレーションは、計算機の進歩と共に発展してきました。当初は「計算機実験」と称されましたが、現在では「分子シミュレーション」というのが一般的になってきました。私達が始めた『分子シミュレーション討論会』も定着している様ですし、海外では英国で Molecular Simulation という専門雑誌 (私はその editorial board のメンバーになっています) も発行されています。私の研究室では、1974 年頃から当時の院生だった東久保和雄君 (現 資生堂) の希望で分子動力学計算 (MD) を始めたのがきっかけです。私自身はそれまでどちらかといえば測定等の実験中心でしたが、上述した様な流れから分子シミュレーションに興味を持っており、チャンスがあれば行ってみたいとは常々思っていました。

古典論の範疇でのシミュレーションには、分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法とモンテカルロ (Monte Carlo; MC) 法があります。MD 法は、古典力学に従って各分子の運動方程式を立て、計算機に依って数値積分して、時々刻々の分子の運動を追跡するというものであります。当初計算機の性能から、系の運動方程式が比較的単純である Ar 等の単原子分子を扱いました [10]。この種の系は現在でも Lennard-Jones モデルとしてしばしば用いられています。この後、田中秀樹君 (現 中西研助手) らにより、運動方程式がより複雑になる多原子分子の系についても MD 法を適用し、2 原子分子の N_2 、3 原子分子の水や超臨界流体として興味深い炭酸ガス (CO_2) や、内部回転を考慮した束縛動力学を用いた n-ブタンやエチレングリコール (EG) [11] 等の多原子分子について、様々な MD 計算を行ってきました。Metropolis スキームを利用した MC 法は、確率的手法を用い、古典統計力学的に熱力学諸量を計算する、というものであります。MD 法に比べ、分子の動的性質を調べられないという欠点がありますが、プログラムが簡単である、という特徴があります。この応用として、私達のグループでは岡崎 進君 (現 東工大助手) をパイオニアとして過剰自由エネルギーの計算 [12] や Gibbs アンサンブルによる相平衡の計算 [13] を行いました。

分子シミュレーションを行う際には、分子間・分子内でのポテンシャル関数をどう扱うか、という問題があります。一つの手法としては LJ ポテンシャルモデルを利用する、という経験的な手法があります。もう一つには分子軌道 (MO) 計算の結果などを用いてポテンシャル関数を作成する、という手法があります。双方の良い面をうまく利用することが重要であり、常に両者を使い分けてきました。また、ただ単に「シミュレーションを行っている」というだけではなく、統計力学的計算との組み合わせや、もっと詳細な、いわゆる分子レベルでの解析を行うことが必要であります。

さて、上記のように分子シミュレーションに関する研究は、若い人たちの努力に負う所が大きく、厳密には私自身の業績とは言い難いのですが、私はこの方面の研究を推進するに際して、モデルに徹する方向と出来るだけ現実を再現する方向とを使い分けるのを戦略としてきました。前者が LJ モデルを用いた計算であり、後者は諸種の水溶液の計算です。以下、両者の典型的

な例を紹介したいと思います。

先ず LJ モデルの例です。二成分系 LJ 混合溶液の MD 計算の一環として、東久保君は 1979 年に等モル溶液中の成分の分布状態について調べ (図 8)、各成分分子の周囲の局所組成を計算

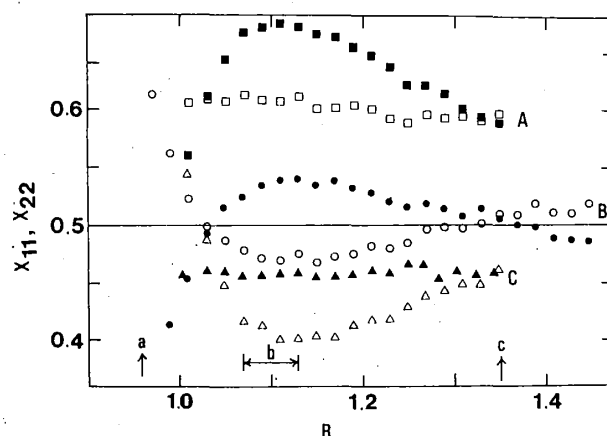


図 8 Local fractions of x_{11} and x_{22} as a function of r . (A) Association model $\square x_{11}$, $\blacksquare x_{22}$. (B) Lorentz-Berthelot mixture $\circ x_{11}$, $\bullet x_{22}$. (C) Solvation model $\triangle x_{11}$, $\blacktriangle x_{22}$. The first peak of the rdf starts at a , takes its maximum at b , and ends at c . The distance from a central particle R in r/σ .

し、その全組成との差が異種分子間相互作用によってどのように異なるかを、無極性分子混合物に典型的な Lorentz-Berthelot 混合物及び“自己会合モデル”と“溶媒和モデル”と名付けた混合物について明らかにしています [14]。化学工学熱力学の分野では周知のことですが、局所組成モデルというのが 1964 年に Wilson によって提案され、特に活量係数・過剰自由エネルギーの実験値の整理に広く用いられており、上の仕事はその理論的根拠を問うという意図で行われたもので、すぐ後 1982 年に岡崎君らによって MC 法で、同じ LJ 二成分系の過剰自由エネルギーの計算が行われました [12]。

これらの研究結果を報告した論文は 1983 年以後、主に米国の研究者の注目を引き、同類の論文が多数現れ、特に Fluid Phase Equilibria という雑誌にはひと頃、私達の論文を引用した論文が毎号掲載されるという状況が生まれました。これらの論文とやはり時期を同じくしたコーネル大学の Gubbins 教授らの研究とによって、化学工学熱力学を中心に分子化学工学と呼ばれるべき新しい分野が形成されたことになり、その後コーネル大学との協同研究が長く続けられています。

次に、比較的複雑な系の例は水溶液 [15] ですが、最初は無極性分子 (LJ モデル)、ついで MeOH の無限希釈溶液での MC 計算を行い、疎水性水和、すなわち“氷山 (iceberg) 形成”を確認できました [16,17]。このことは当時大変印象深かったので、アニメのパロディめいた ‘Have you seen the “iceberg”?’ というタイトルの論文を書いたりしました [18]。

しかし、ここでは代表的な疎水性溶質である TBA [19] と、親水性溶質である尿素水溶液 [20] の MD 計算の結果を紹介しましょう [15]。これらを比較することにより、溶液構造や動的性質

に対する溶質の影響を調べることが出来ます。

尿素は極性基から成る平面的な分子ですが、TBA は大きな疎水基を有しています。図 9 は、水と水 (a)、水と TBA (b)、水と尿素 (c) のポテンシャル等高線図です。TBA-水の図から、

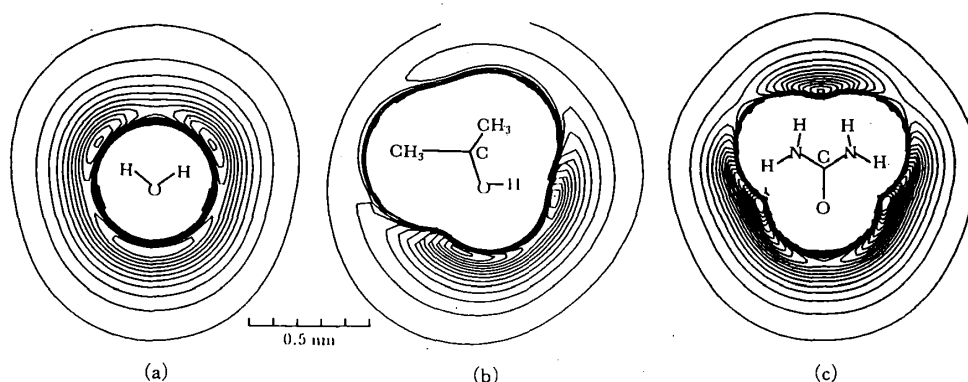


図 9 ポテンシャルエネルギー等高線. 各等高線間のエネルギー差は 2 kJ/mol. (a) 水, (b) TBA, (c) 尿素.

TBA はその疎水基が大きい為に領域が非常に限られていますが、水素結合 (26kJ/mol) をすることが判ります。尿素-水の図からは、アミノ基の上の水素 (26kJ/mol)、カルボニル基の酸素 (43kJ/mol) と、幅広い領域で水と強い相互作用をすることが判ります。勿論、実際の水溶液中では、水分子は最もエネルギーの低い所に留まるのではなく、全体として周りと調和した自由エネルギーの低い場所に落ち着きます (図 10)。

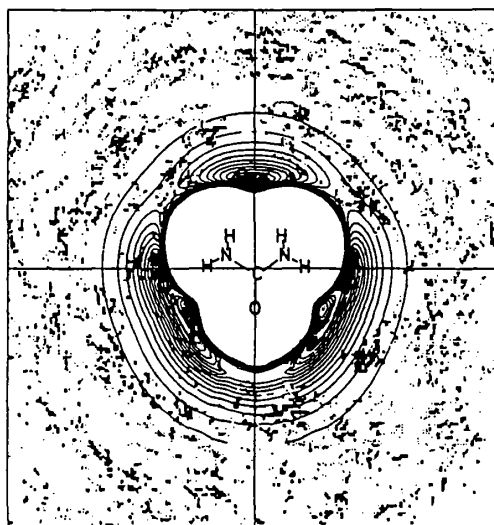
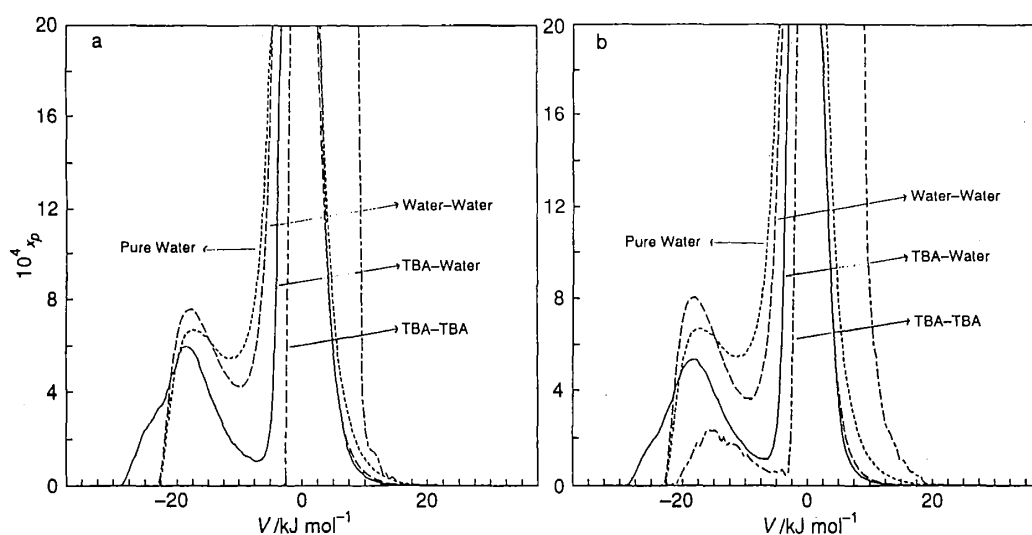


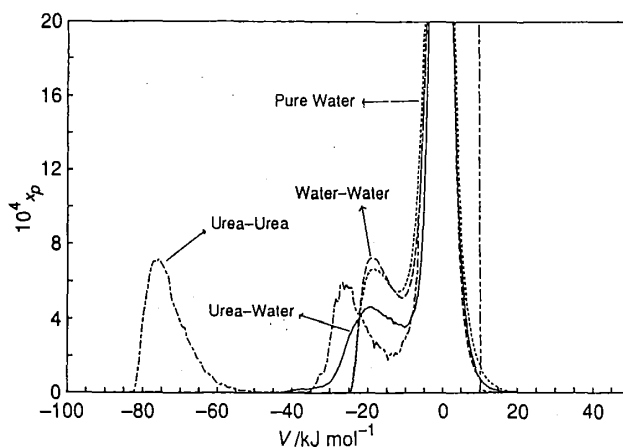
図 10 Comparison of density distribution diagram of water molecules around urea with the isoenergy contour map of urea + water potential.

上記のポテンシャルは量子化学計算の結果に基づいて決定されたものですが、これらを用いて 298.15 K、1 気圧下において、純粋な水、無限希釈の MeOH, TBA, 尿素水溶液、5mol%MeOH 水溶液、3, 8, 17mol%TBA 水溶液、8mol%尿素水溶液などの MD, MC 計算を行ないました

[15]. TBA 水溶液中でも尿素水溶液中でも、共に水分子自身のポテンシャルエネルギーの低下 ($0.8 \sim 1.2 \text{ kJ/mol}$ 程度) が確認されました。このエネルギー安定化の原因と構造・動的性質の変化の関係を調べてみました。構造変化は相互作用エネルギーにも変化をもたらしますので、分子対の相互作用エネルギーの分布を考察してみます。溶質間の 2 対分布関数から、TBA も尿素も自己会合していることが判っています。図 11 から、TBA-TBA は引力的な相互作用は見られません。つまり TBA 同士の自己会合は水を媒介とした間接的なものであると考えられます。逆に尿素においては、図から自己会合の原因が尿素間の直接の強い相互作用であるとわかります。



Pair interaction distribution functions in aqueous solutions of 2-methylpropan-2-ol: (a) 8 mol%, (b) 17 mol%.



Pair interaction distribution functions in aqueous solutions of urea.

図 11

水に対する動的な性質の変化をみるために、10ps(10^{-11} s) 間の水分子と各溶質の重心の軌跡を描いたものが図 12 です。TBA は会合しようとする傾向がみられますが、尿素ではそれがよ

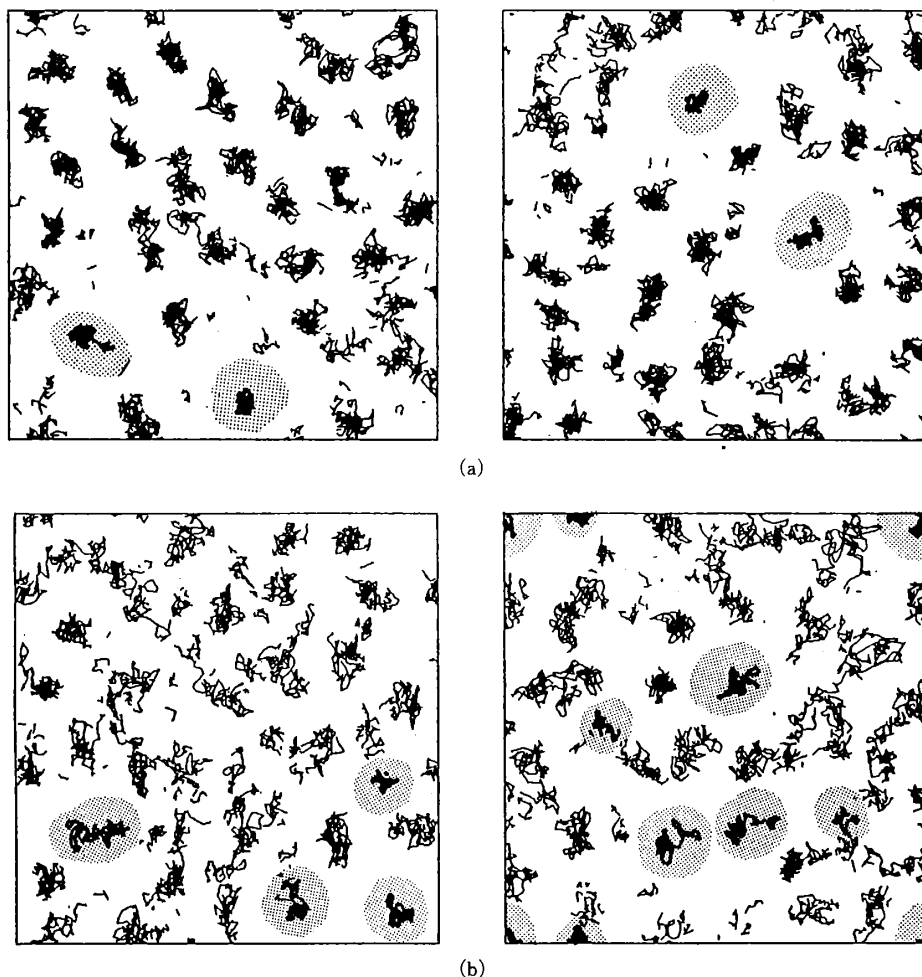


図 12 分子重心の 10 ps の軌跡。セルは 6 個の直方体に分割され、各系についてそれぞれ 2 例を示す。ハッチのかかった部分が溶質の軌跡。(a) TBA 水溶液、(b) 尿素水溶液。

り顕著です。水分子の動きを見てみましょう。尿素水溶液では、尿素と水は強い相互作用をしますが、さほど束縛されている様子は伺えません。しかし TBA 水溶液では、高々 3% の TBA にも拘らず、非常に大きく束縛されています。この様に水の構造化の影響は動的な性質にも現れています。この場合の水の構造変化は、氷に類似している水素結合の 6 員環ネットワークの形成ではなく、むしろ 5 員環が増加することも判明しました。

これらの結果により、TBA での自己会合は、自由エネルギー的に不利な水の構造化 (疎水性水和) を幾分かでも解消しようとする疎水基同士の会合である、ということが確認されました。

この他にも前述しましたが、MeOH、アセトン、アセトニトリル、EG 等の水溶液について MD 計算を行い、同様な解析を行なっております。近年では更に、超臨界流体 (CO_2) やフロン代替物、非晶質水、ポリマー中のガス拡散、包接水和物 (Clathrate-hydrate)、クラスター生成、

密度汎関数 (CDF 法) を用いた溶媒和構造や界面の計算等々を行っておりますが、これらの研究では、単にマクロな量や構造とダイナミクスについての直接的な結果の提示に留まらず、統計力学的に掘り下げた解析が行われています。

○最後に

大した事は出来ませんでした、小さくキラッと光る位の仕事は出来たかなと自己満足しております。水溶液の特異性 [15]・モデル流体の物性 [21]・分子のダイナミクスに対する興味という“大きな流れ”に、この他に行なったフッ化水素の水素結合に関する研究 [22] や、熔融塩に関する研究 [23] 等の“小さな流れ”が重なり合って、今日の分子シミュレーションの研究が成り立っていると考えております。その流れを見ると、私の研究に対する姿勢は一つのテーマを執拗に追求するタイプではなく、一見次々にテーマを変えていく様に見受けられるかも知れません。しかし多くの人がそうであるように、一番最初に貰った研究テーマの印象は強く残っているもので、それは言わば通奏低音 (バッソ・オスティナート) のように常に鳴り響いているように思われるのです。それは私の場合、「溶液中のミクロな構造」であると言ってもよいでしょう。

最後に、ある有名な講演中の一節のパロディですが、それをこの講演の締めくくりの言葉に代えさせていただきます。「約 10 年この方、計算機シミュレーションの分野で達成されました進歩を考えてみます時、人は分子及び分子集団動力学に関して、我々の思想の中にひき起こされた動きに驚歎させられます。……」

○謝辞

これまで、京都大学工学部工業化学科・近畿大学理工学部化学科・信州大学工学部工業化学科・カリフォルニア大学バークレー校・京都大学工学部分子工学専攻・京都大学工学部高分子化学専攻・分子科学研究所において様々に協力して頂いた方々、そして色々教えて下さった方々に感謝致します。1995 年 4 月より倉敷芸術科学大学に移り、引き続き小規模ながら研究を続けたく思っておりますので、よろしくお願い致します。

○参考文献

- [1] K. Nakanishi, M. Kurata, *Busseiron Kenkyuu*, **101**, 105(1956).
- [2] K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 152(1960).
- [3] K. Nakanishi, N. Kato, M. Maruyama, *J. Phys. Chem.*, **71**, 814(1967).
- [4] K. Nakanishi, H. Touhara, N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2671(1970).
- [5] K. Nakanishi, S. Ichinose, H. Shirai, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 381(1968).
- [6] K. Nakanishi, M. Kurata, M. Tamura, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 210 (1960); **8**, 355(1963).
- [7] K. Nakanishi, E. M. Voigt, J. H. Hildebrand, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1860(1965).
- [8] K. Toukubo, K. Nakanishi, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2281(1974).

- [9] K. Nakanishi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 253(1978).
- [10] K. Toukubo, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1937(1976).
- [11] H. Hayashi, H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **91**, 31(1995).
- [12] K. Nakanishi, S. Okazaki, K. Ikari, T. Higuchi, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **76**, 629(1982).
- [13] T. Nishimura, K. Nakanishi, *Molec. Simulation*, **8**, 297(1992).
- [14] K. Nakanishi, K. Toukubo, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5848(1979).
- [15] K. Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 177(1993); H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equi.*, **83**, 77(1993); other references cited herein.
- [16] S. Okazaki, K. Nakanishi, Y. Adachi, H. Touhara, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2421(1979).
- [17] S. Okazaki, K. Nakanishi, H. Touhara, *J. Chem. Phys.*, **78**, 454 (1983).
- [18] K. Nakanishi, S. Okazaki, K. Ikari, H. Touhara, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 428(1981).
- [19] K. Nakanishi, K. Ikari, S. Okazaki, H. Touhara, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1656(1984);
H. Tanaka, K. Nakanishi, H. Touhara, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4065(1984).
- [20] H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5170(1984);
H. Tanaka, K. Nakanishi, H. Touhara, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5184(1985).
- [21] K. Nakanishi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 1(1995).
- [22] M. Tsuda, H. Touhara, K. Nakanishi, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7189(1978).
- [23] K. Nakanishi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 449(1970).